

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-285955

(43) 公開日 平成4年(1992)10月12日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 C 7/392

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 39 頁)

(21) 出願番号

特願平3-73672

(22) 出願日

平成3年(1991)3月14日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 平野 茂夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 花木 幸一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 井上 礼之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

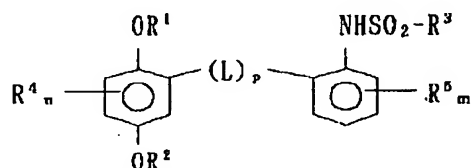
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【目的】 ハイライト部の階調が硬く、経時した後も最低濃度の上昇が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】 ハロゲン化銀乳剤層または親水性コロイド層に下記一般式(I) で表わされる化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料である。一般式(I)

【化1】



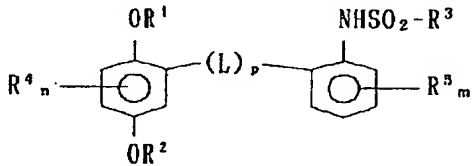
基で、pは0又は1～3の整数である。

式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は水素原子又は現像処理時酸素原子との結合が切断されて水酸基を放出する基である。R<sup>3</sup> はアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基又はアミノ基を表わす。R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> はベンゼン環に置換可能な基である。mは0又は1～4の整数、nは0又は1～3の整数である。Lは二価の連結

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一つのハロゲン化銀乳剤層及び親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層または該親水性コロイド層中に下記一般式(I) で表わされる化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。一般式(I)

## 【化1】



式中、R¹ 及びR² は水素原子又は現像処理時酸素原子との結合が切断されて水酸基を放出する基である。R³ はアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基又はアミノ基を表わす。R⁴ 及びR⁵ はベンゼン環に置換可能な基である。mは0又は1ないし4の整数、nは0又は1ないし3の整数である。Lは二価の連結基で、pは0又は1ないし3の整数である。p、m及びnが2以上のとき、L、R⁴ 又はR⁵ は同じでも異なってもよい。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するもので、特に色カブリ、白地及び／又は階調が改良されたハロゲン化銀感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀写真感光材料乳剤中に色形成カプラーを含有し、パラフェニレンジアミンなどの発色現像薬を用いて現像するタイプのカラー写真感光材において、白地を改良する技術、階調を調節する技術は画質を左右する重要な技術である。特に白地を改良（色カブリ防止）することに関しては種々のハイドロキノンを用いる方法が古くから知られている。

【0003】 例えば、モノ直鎖アルキルハイドロキノンをを用いることについては、米国特許2,728,659号や、特開昭49-106329号などに、またモノ分枝アルキルハイドロキノンをを用いることについては、米国特許3,700,453号、西独特許公開2,149,789号、特開昭50-156,438号や同49-106329号に記載されている。一方直鎖アルキルハイドロキノンについては、米国特許2,728,659号、同2,732,300号、英国特許752146号、同1,086,208号や「ケミカル・アブストラクト」誌58巻6367hなどに、またジ分枝アルキルハイドロキノンについては、米国特許3700453号、同2732300号、英国特許1086208号、前掲「ケミカル・アブストラクト」誌、特開昭50-1

56438号、特公昭50-21,249号、同56-40,818号などに記載がある。

【0004】 その他、アルキルハイドロキノンを色濁り防止剤として用いることについては、英国特許558,258号、同557,750号（対応米国特許2,360,290号）、同557,802号、同731,301号（対応米国特許2,701,197号、）、米国特許2336327号、同2,403,721号、同2,735,765号、同3,582,333号、西独特許公開2,505,016号（対応特開昭50-110337号）、特公昭56-40,816号、特公昭56-21,145号にも記載がある。

【0005】 また最近、ビス型ハイドロキノンに関して、特開平2-58,047号、特開平2-220,049号に記載がある。

## 【0006】

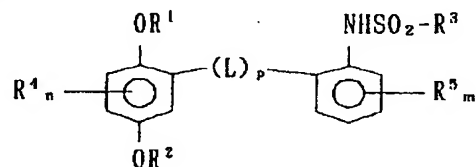
【発明が解決しようとする課題】 近年、白地の改良や階調々節などに対する要求水準が高くなるのにもとない、より高い効果を求めて上記ハイドロキノン類のうち比較的分子量の小さい化合物を用いることが特開昭62-239153号、同63-63033号、同63-80250号などに開示され、確かに白地の改良には見るべきものがある。しかしこれらの化合物は、階調の変化が大きかったり、効果が不十分であったりしてさらに改良することが望まれていた。従って本発明の目的は、色カブリが低く、優れた白地と階調を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。また、経時しても最低濃度の上昇が少いハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。更にまた、ハイライト部の階調が硬いハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、下記のような特定のハイドロキノン化合物を用いることにより上記目的が達成されることを見出した。即ち、本発明の目的は、支持体上に少なくとも1つのハロゲン化銀乳剤層及び親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層または該親水性コロイド層中下記一般式(I) で表わされる化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成された。一般式(I)

## 【0008】

## 【化2】



【0009】 式中、R¹ 及びR² は水素原子又は現像処理時酸素原子との結合が切断されて水酸基を放出する基

である。R<sup>3</sup> はアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基又はアミノ基を表わす。R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> はベンゼン環に置換可能な基である。mは0又は1ないし4の整数、nは0又は1ないし3の整数である。Lは二価の連結基で、Pは0又は1ないし3の整数である。p、m及びnが2以上のとき、L、R<sup>4</sup> 又はR<sup>5</sup> は同じでも異なってもよい。

【0010】次に一般式(I)を更に詳細に説明する。R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> が現像処理時切断されるものの例としては、アシル基(例えばアセチル基、クロルアセチル基、ジクロルアセチル基、ベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、4-オキソペンタノイル基など)、アルコキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、4-メトキシベンジルオキシカルボニル基など)、アミノカルボニル基(例えばメチルアミノカルボニル基、4-ニトロフェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基、1-イミダゾリルカルボニル基など)、さらに特開昭59-197037号、特開昭59-201057号に記載されている基が挙げられる。

【0011】さらに、この基は、可能な場合にはR<sup>4</sup> 又はLと結合して5~7員環を形成してもよく、例えば  
 $\text{*}-\text{COCH}_2\text{CH}_2-\text{**}$ 、 $\text{*}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{**}$ 、 $\text{*}-\text{COCH}_2\text{SCH}_2-\text{**}$ 、 $\text{*}-\text{CONHCH}_2-\text{**}$ 、 $\text{*}-\text{COOCH}_2-\text{**}$ 、 $\text{*}-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-\text{**}$ 、 $\text{*}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2-\text{**}$ 、 $\text{*}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2-\text{**}$ 、 $\text{*}-\text{COCH}_2\text{O}-\text{**}$  又は  $\text{*}-\text{COCONH}-\text{**}$  があげられる。ここで\*はハイドロキソンの酸素原子と結合し、\*\*はR<sup>4</sup> 又はLがハイドロ核と結合する位置を表わす。R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> としては水素原子である場合が好ましい。

【0012】R<sup>3</sup> のアルキル基としては炭素数1~30のもので例えばメチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、オクチル、ヘキサデシルがあげられる。R<sup>3</sup> のアリール基としては炭素数6~30のもので、例えばフェニル、ナフチルがあげられる。R<sup>3</sup> のアルケニル基としては炭素数2~30のもので、例えばアリル、2-ペンテニル、オクタデセニルがあげられる。

【0013】R<sup>3</sup> のアルキニル基としては炭素数2~30のもので、例えばプロパルギルがあげられる。R<sup>3</sup> のヘテロ環基としては、窒素、酸素、硫黄又はセレンから選ばれるヘテロ原子を少なくとも一つ含有する3~12員環であり、例えばピリジル、トリアジニル、ウラシル、ピロリル、チエニル、フラニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、テトラゾリル、ピロリジニル、モルホリニルがあげられる。

【0014】R<sup>3</sup> は更に置換基を有してもよい。R<sup>3</sup> の

有する置換基としては、アルキル基(炭素数1~18個)、アルケニル基(炭素数2~18個)、アルキニル基(炭素数2~18個)、アラルキル基(炭素数7~20個)、アリール基(炭素数6~20個)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(炭素数1~18個)、アリーロキシ基(炭素数6~20個)、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルチオ基(炭素数1~18個)、アリールチオ基(炭素数6~20個)、アシロキシ基(炭素数1~18個)、スルホニルオキシ基(炭素数1~18個)、アシルアミノ基(炭素数1~18個)、スルホンアミド基(炭素数1~18個)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基(炭素数2~18個)、アリーロキシカルボニル基(炭素数7~20個)、アシル基(炭素数1~20個)、カルバモイル基(炭素数1~20個)、スルファモイル基(炭素数0~18個)、スルホ基、シアノ基、ウレイド基(炭素数1~20個)、ウレタン基(炭素数2~20個)、炭酸エステル基(炭素数2~20個)、イミノ基(炭素数0~18個)などがあげられる。

【0015】R<sup>3</sup> の置換基は上記の基の中から少なくとも1個以上のものが選ばれるが、2個以上の場合は同じでも異なってもよい。また可能な場合は上記の置換基でさらに置換されていてもよい。

【0016】R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> は水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、または炭酸エステル基があげられる。また可能な場合もこれらの基はさらにここで述べた基で置換されてもよい。また、nまたはmが2以上の場合、R<sup>4</sup> どうし、またはR<sup>5</sup> どうしで結合して5員ないし8員の環を形成してもよい。

【0017】R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> について更に詳しく説明すると、水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、弗素)、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、アルキル基(炭素数1~30。例えばメチル、t-ブチル、シクロヘキシル、t-オクチル、ヘキサデシル、ベンジル、アリル)、アリール基(炭素数6~30。例えばフェニル、p-トリル)、アシルアミノ基(炭素数1~30。例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、スルホンアミド基(炭素数1~30。例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、アルコキシ基(炭素数1~30。例えばメトキシ、ブトキシ、ベンジロキシ、ドデシロキシ)、

【0018】アリーロキシ基(炭素数6~30。例えばフェノキシ、p-メトキシフェノキシ)、アルキルチオ基(炭素数1~30。例えばブチルチオ、デシルチオ)、アリールチオ基(炭素数6~30。例えばフェニルチオ、p-ヘキシロキシフェニルチオ)、アシル基

(炭素数1~30。例えばアセチル、ベンゾイル、ヘキサノイル)、アシロキシ基(炭素数1~30。例えばアセチロキシ、ベンゾイロキシ)、スルホニル基(炭素数1~30。例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、カルバモイル基(炭素数1~30。例えばN,N-ジエチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アルコキシカルボニル基(炭素数2~30。例えばメトキシカルボニル、ブトキシカルボニル)、スルファモイル基(炭素数0~30。例えばN,N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、

【0019】ウレイド基(炭素数1~30。例えば3-メチルウレイド、3-イソプロピルウレイド、3-シクロヘキシルウレイド、3-ヘキサデシルウレイド、3-フェニルウレイド)、ウレタン基(炭素数2~30。例えばメトキシカルボニルアミノ、t-ブチルオキシカルボニルアミノ、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ)、または炭酸エステル基(炭素数2~30。例えばエトキシカルボニルオキシ、フェノキシカルボニルオキシ)である。

【0020】 $R^4$  及び  $R^5$  として好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ウレイド基またはウレタン基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基、アシルアミノ基、ウレイド基またはウレタン基であり、最も好ましくは、水素原子、アルキル基またはアシルアミノ基である。

【0021】 $R^4$  及び  $R^5$  の炭素数の合計は好ましくは50以下であり、より好ましくは35以下、最も好ましくは20以下である。一般式(I)のLで表わされる二価の連結基としては、C、N、S、Oのうち少なくとも1種を含む原子又は原子団である。Lとして具体的には、例えばアルキレン基、アルケニレン基、アルキニル基、アリーレン基、-O-、-S-、-NH-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、(これらの基は置換基をもっているもよい)等の単独またはこれらの組合せからなるものである。

【0022】Lとして更に具体的には、例えば、(1)ア

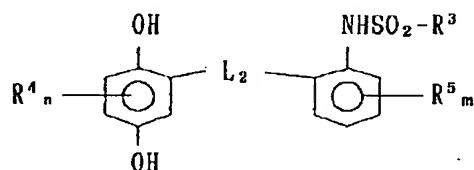
ルキレン基(好ましくは炭素数1~12のもので、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基など)、(2)アルケニレン基(好ましくは炭素数2~12のもので、例えばビニレン基、ブチニレン基など)、(3)アルキニレン基(好ましくは炭素数2~12のもので、例えばエチニレン基、ブチニレン基など)、(4)アリーレン基(好ましくは炭素数6~10個のもので、例えばフェニレン基、ナフチレン基など)、(5)-O-、(6)-S-、(7)-NH-、(8)-CO-、(9)-SO<sub>2</sub>-などで、

【0023】更にこれらの組合せとして例えば、(10)-NHCO-、(11)-OCO-、(12)-NHCO<sub>2</sub>-、(13)-OCO-NH-、(14)-NHCO-O-、(15)-NHCO-NH-、(16)-OCO-O-、(17)-NHCO<sub>2</sub>-NH-および(1)~(4)と(5)~(17)の組合せ(例えば-NHCO-(アルキレン)-、-NHCO<sub>2</sub>-(アルキレン)-、-NHCONH-(アルキレン)-などがあげられる。

【0024】一般式(I)で表わされる化合物のうちより好ましくは、下記一般式(II)で示される化合物である。  
一般式(II)

【0025】

【化3】



【0026】式中、L<sub>2</sub> は-NHCO-、-NHCO<sub>2</sub>-、-NHCONH-、-NHCO<sub>2</sub>NH-又は-CH<sub>2</sub>-を表わし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、m及びnは一般式(I)で述べられたものと同義である。以下に本発明による一般式(I)の化合物の具体例をあげるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

【化4】

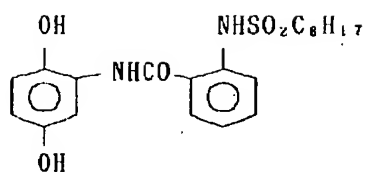
(5)

特開平4-285955

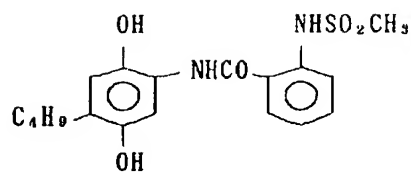
7

8

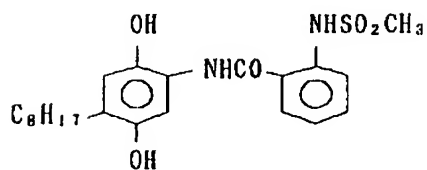
(1)



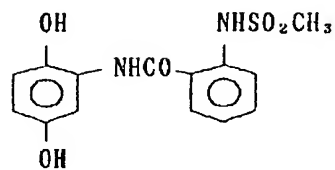
(2)



(3)



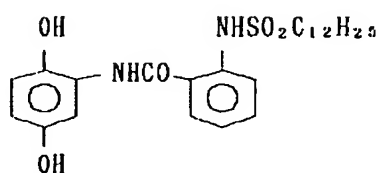
(4)



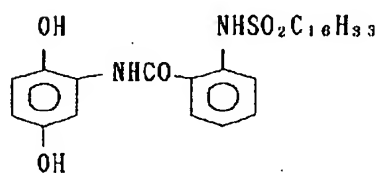
【0028】

【化5】

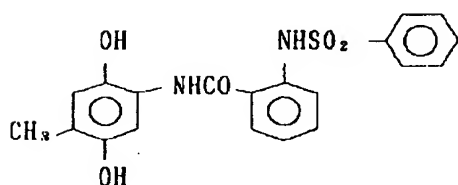
(5)



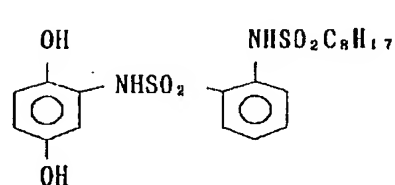
(6)



(7)



(8)



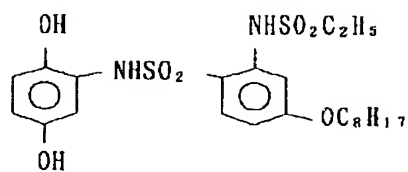
【0029】

【化6】

(6)

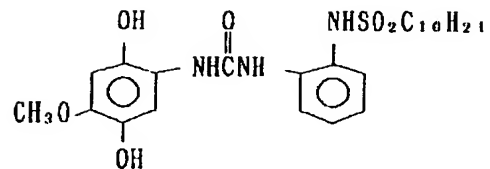
特開平4-285955

9  
(9)

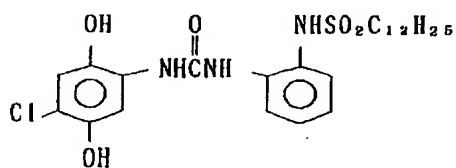


10

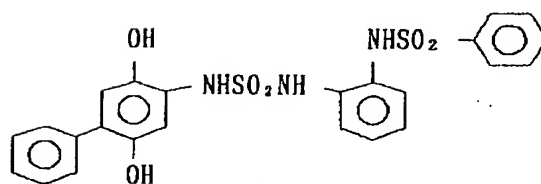
(10)



(11)



(12)



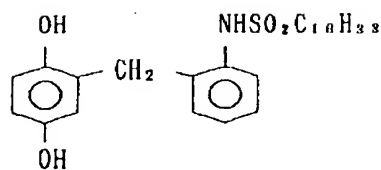
[0030]

[化7]

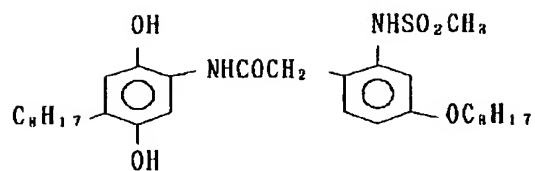
11

12

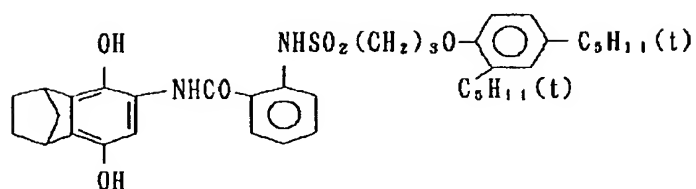
(13)



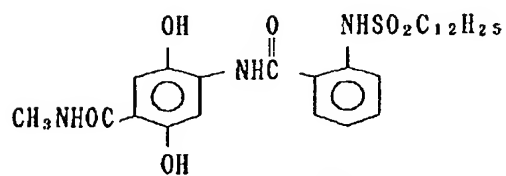
(14)



(15)



(16)



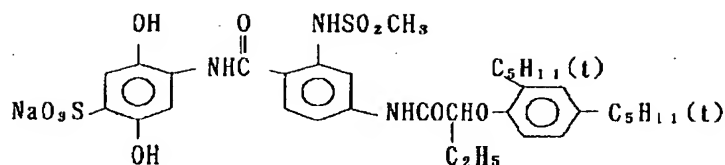
【0031】

【化8】

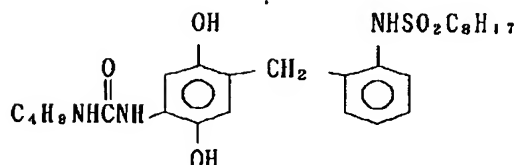
13

14

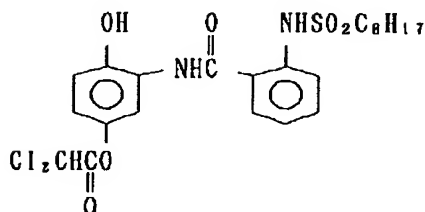
(17)



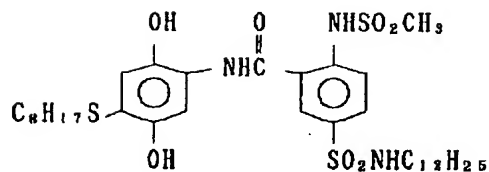
(18)



(19)



(20)



【0032】本発明の一般式(I)で示される化合物の合成例を以下に示す。

#### 1. 化合物(1)の合成

アセトニトリル100mlに2,5-ジメトキシアニリン15.3gとトリエチルアミン10.1gを加え、氷冷下攪拌しながら、2-オクタンスルホンアミド安息香酸クロリド33.2gを添加した。更に室温にて2時間反応させた後、水50mlを加え、析出した結晶を濾取、水洗し、50℃にて乾燥させた。得られた固体をトルエン200mlに加え、さらに塩化アルミニウム40gを加えて120℃にて5時間反応させた。

【0033】反応物を氷水に少量ずつ添加した後、酢酸エチルで抽出し、水洗3回した後、有機層を減圧下濃縮した。残渣をイソプロピルアルコール150mlに溶解した後、n-ヘキサン500mlを加えて析出した結晶を濾

取することにより、目的物(1)を25.8g(61%)得た。

【0034】一般式(I)で示される化合物の添加量は、 $1 \times 10^{-8}$ モル/ $\text{m}^2$ から $1 \times 10^{-2}$ モル/ $\text{m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-7}$ モル/ $\text{m}^2$ ～ $1 \times 10^{-3}$ モル/ $\text{m}^2$ 、最も好ましくは $1 \times 10^{-6}$ モル/ $\text{m}^2$ から $1 \times 10^{-4}$ モル/ $\text{m}^2$ の範囲である。前記一般式(I)で示される化合物は乳剤層または親水性コロイド層(中間層、保護層、またはバック層)に添加されるが、好ましくは乳剤層又はそれに隣接する中間層に添加される。

【0035】本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層には、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれのハロゲン化銀を用いてもよい。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するいわゆるレギュラー



粒子でもよく、また球状などの変則的な結晶形を持つもの、双晶面などの結晶欠陥を有するものあるいはそれらの複合形でもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0036】ハロゲン化銀の粒子その粒径が約0.1ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、狭い分布を有する単分散乳剤でも、あるいは広い分布を有する多分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、公知の方法で製造でき、例えばリサーチ・ディスクロー  
ジャー、176巻、No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、“1. 乳剤製造 (Emulsion Preparation and types)” および同、187巻、No. 18716 (1979年11月)、648頁に記載の方法に従うことができる。

【0037】本発明に用いられる写真乳剤は、グラフィデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0038】すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下で形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一種としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0039】また公知のハロゲン化銀溶剤（例えば、アンモニア、ロダンカリまたは米国特許第3, 271, 157号、特開昭51-12360号、特開昭53-82408号、特開昭53-144319号、特開昭54-100717号もしくは特開昭54-155828号等に記載のチオエーテル類およびチオン化合物）の存在下で物理熟成を行うこともできる。この方法によっても、結晶形が規則的で、粒子サイズ分布が均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0040】前記のレギュラー粒子からなるハロゲン化銀乳剤は、粒子形成時のpAgとpHを制御することにより得られる。詳しくは、例えばフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic

Science and Engineering) 第6巻159~165頁 (1962) ; ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス (Journal of Photographic Science), 12巻、242~251頁 (1964)、米国特許第3, 655, 394号および英国特許第1, 413, 748号に記載されている。

【0041】本発明に用いることのできる単分散乳剤としては、平均粒径が約0.05μmより大きいハロゲン化銀粒子で、その少なくとも95重量%が平均粒径の±40%以内にあるような乳剤が代表的である。更に平均粒径が0.15~2μmであり、少なくとも95重量%または（粒子数）で少なくとも95%のハロゲン化銀粒子を平均粒径±20%の範囲内としたような乳剤を使用できる。

【0042】このような乳剤の製造方法は米国特許第3, 574, 628号、同第3, 655, 394号および英国特許第1, 413, 748号などに記載されている。また特開昭48-8600号、同51-39027号、同51-83097号、同53-137133号、同54-48521号、同54-99419号、同58-37635号、同58-49938号などに記載されたような単分散乳剤も好ましく使用できる。

【0043】また、アスペクト比が5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering), 第14巻、248~257頁 (1970年) : 米国特許第4, 434, 226号、同4, 414, 310号、同4, 433, 048号、同4, 439, 520号および英国特許第2, 112, 157号などに記載の方法により容易に調製することができる。平板状粒子を用いた場合、被覆力が向上すること、増感色素による色増感効率が向上することなどの利点があり、先に引用した米国特許第4, 434, 226号に詳しく述べられている。

【0044】粒子形成過程において、増感色素やある種の添加剤を用いて、結晶の形をコントロールした粒子を用いることもできる。結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。これらの乳剤粒子は、英国特許第1, 027, 146号、米国特許第3, 505, 068号、同4, 444, 877号および特開昭60-143331号等に開示されている。

【0045】また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。これらの乳剤粒子は、米国特許第4, 094, 684号、同4, 142, 900号、同4, 459, 353号、英国特許第2, 038, 792号、米国特許第4, 349, 622号、同4, 395,

478号、同4、433、501号、同4、463、087号、同3、656、962号、同3、852、067号、特開昭59-162540号等に開示されている。

【0046】更に、結晶表面に化学熟成して、感光核(Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>O、Auなど)を形成した後、更に周囲にハロゲン化銀を成長させたいわゆる内部潜像型粒子構造をしているものを用いることもできる。ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、ガトミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

【0047】これら各種の乳剤は潜像を主として粒子表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型のいずれでもよい。更に、直接反転乳剤であっても良い。直接反転乳剤はソーラリゼーション型、内部潜像型、光力プラセ型、造核剤使用型などいずれでもよく、またこれらを併用するものでも良い。これらのう\*

#### 内部現像液A

メトール	2 g
亜硫酸ソーダ(無水)	90 g
ハイドロキノン	8 g
炭酸ソーダ(一水塩)	52.5 g
KBr	5 g
KI	0.5 g
水を加えて	1リットル

#### 表面現像液B

メトール	2.5 g
1-アスコルビン酸	10 g
NaBO <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O	35 g
KBr	1 g
水を加えて	1リットル

【0050】上記内部潜像型乳剤の具体例としては英国特許第1011062号、米国特許第2,592,250号、および、同2,456,943号に記載されているコンバージョン型ハロゲン化銀乳剤やコア/シェル型ハロゲン化銀乳剤を挙げる事ができ、該コア/シェル型ハロゲン化銀乳剤としては、特開昭47-32813号、同47-32814号、同52-134721号、同52-156614号、同53-60222号、同53-66218号、同53-66727号、同55-127549号、同57-136641号、同58-70221号、同59-208540号、

【0051】同59-216136号、同60-107641号、同60-247237号、同61-2148号、同61-3137号、特公昭56-18939号、同58-1412号、同58-1415号、同58-6935号、同58-108528号、特開昭62-194248号、米国特許第3206313号、同3317322号、同3761266号、同3761276号、

10

\*ち、予めかぶらされていない内部潜像型乳剤を使用し、処理前もしくは処理中に光によりかぶらせ、あるいは造核剤を使用してかぶらせ直接ポジ画像を得ることが好ましい。

【0048】本発明に用いられる予めかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化銀粒子の表面が予めかぶらされてなく、しかも潜像を主として粒子内部に形成するハロゲン化銀を含有する乳剤であるが、更に具体的には、ハロゲン化銀乳剤を透明支持体上に一定量塗布し、これに0.01ないし10秒の固定された時間で露光を与えた試料を下記現像液A(内部型潜像液)中で、20℃で6分間現像したとき通常の写真濃度測定方法によって測られる最大濃度が、同様に露光した試料を下記現像液B(表面型現像液)中で18℃で5分間現像した場合に得られる最大濃度の、少なくとも5倍大きい濃度を有するものが好ましく、より好ましくは少なくとも10倍大きい濃度を有するものである。

#### 【0049】

同3850637号、同3923513号、同4035185号、同4395478号、同4504570号、ヨーロッパ特許0017148号、リサーチディスクロージャー誌No. 16345(1977年11月)などに記載の乳剤が挙げられる。

【0052】物理熟成前後の乳剤から可溶性銀塩を除去するためには、ヌーデル水洗、フロキュレーション沈降法または限外濾過法などが使用できる。本発明で 사용되는乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものが使用される。このような工程で使用する添加剤は前述のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643(1978年12月)および同No. 18716(1979年11月)に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャー誌に記載されており、後掲の表に記載箇所を示した。

#### 【0053】

19

20

添加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同 上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄
6 光吸収剤、フ ィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 バインダー	26頁	同 上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上
13 スタチック防止剤	27頁	同 上

【0054】

【0055】本発明においてカラー画像を形成するには種々のカラーカプラーを使用することができる。カラーカプラーは、芳香族第一級アミン系発色現像薬の酸化体とカップリング反応して実質的に非拡散性の色素を生成または放出する化合物であって、それ自身実質的に非拡散性の化合物であることが好ましい。有用なカラーカプラーの典型例には、ナフトールもしくはフェノール系化合物、ピラズロンもしくはピラゾロアゾール系化合物および開鎖もしくは複素環のケトメチレン化合物がある。本発明で使用しうるこれらのシアン、マゼンタおよびイエローカプラーの具体例は「リサーチ・ディスクロージャー」誌No. 17643 (1978年12月発行) 25頁、VII-D項、同No. 18717 (1979年11月発行) および特開昭62-215272号に記載の化合物およびそれらに引用された特許に記載されている。

【0056】なかでも本発明に使用できるイエローカプラーとしては、酸素原子離脱型や窒素原子離脱型のイエロー二当量カプラーをその代表例として挙げるができる。特に $\alpha$ -ピバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方 $\alpha$ -ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られるので好ましい。また、本発明に好ましく使用できる5-ピラズロン系マゼンタカプラーとしては、3位がアリールアミノ基又はアシルアミノ基で置換された5-ピラズロン系カプラー（なかでも硫黄原子離脱型の二当量カプラー）である。

【0057】更に好ましいのはピラゾロアゾール系カプラーであって、なかでも米国特許3,725,067号に記載のピラゾロ〔5,1-c〕〔1,2,4〕トリアゾール類等が好ましいが、発色色素のイエロー副吸収の

少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール類は、いっそう好ましく、米国特許第4,540,654号に記載のピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾールは特に好ましい。

【0058】本発明に好ましく使用できるシアンカプラーとしては、米国特許第2,474,293号、同4,502,212号等に記載されたナフトール系およびフェノール系のカプラー、米国特許3,772,002号に記載されたフェノール核のメタ位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカプラーであり、その他2,5-ジアシルアミノ置換フェノール系カプラーも色像堅牢性の点で好ましい。

【0059】生成する色素が有する短波長域の不要吸収を補正するための、カラーカプラー、発色色素が適度の拡散性を有するカプラー、無呈色カプラー、カップリング反応に伴って現像抑制剤を放出するDIRカプラーやポリマー化されたカプラーも又使用できる。

【0060】カラーカプラーの標準的な使用量は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり0.001ないし1モルの範囲である、好ましくはイエローカプラーでは0.01ないし0.5モル、マゼンタカプラーでは、0.03ないし0.5モル、またシアンカプラーでは0.002ないし0.5モルである。本発明にはカプラーの発色性の向上させる目的で発色増強剤を用いることができる。化合物の代表例は特開昭62-215272号374～391頁に記載のものがあげられる。

【0061】本発明のカプラーは高沸点および/または低沸点の有機溶媒に溶解し、ゼラチンまたはその他親水性コロイド水溶液中に、ホモジナイザー等高速攪拌によ

り、コロイドミル等の機械的な微細化によりあるいは超音波を利用した技術により乳化分散せしめ、これを乳剤層中に添加せしめる。この場合、高沸点有機溶媒は必ずしも用いる必要はないが、特開昭62-215272号、440~467頁に記載の化合物を用いるのが好ましい。

【0062】本発明のカプラーは特開昭62-215272号468~475頁に記載の方法で親水性コロイド中に分散することができる。本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤もしくは混色防止剤として、  
10 ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、アミン類、没食子酸誘導体、カテコール誘導体、アスコルビン酸誘導体、無呈色カプラー、スルホンアミドフェノール誘導体などを含有してもよい。色カブリ防止剤、混色防止剤の代表例は特開昭62-215272号600~663頁に記載されている。

【0063】本発明の感光材料には、種々の退色防止剤を用いることができる。有機退色防止剤としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類、p-アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたセnderドフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類およびこれら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスサリチルアミドキシマト) ニッケル錯体および(ビス-N, N-ジアルキルジチオカルバマト) ニッケル錯体に代表される金属錯体なども使用できる。  
20

【0064】イエロー色素像の熱、湿度および光による劣化防止に、米国特許第4, 268, 593号に記載されたような、ヒンダードアミンとヒンダードフェノールの両部分構造を同一分子中に有する化合物は良い結果を与える。またマゼンタ色素像の劣化、特に光による劣化を防止するために、特開昭56-159644号に記載のスピロインダン類、および特開昭55-89835号に記載のハイドロキノンジエーテルもしくはモノエーテルの置換したクロマン類が好ましい結果を与える。  
30

【0065】これらの退色防止剤の代表例は特開昭62-215272号401~440頁に記載されている。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカプラーに対し通常5ないし100重量%をカプラーと共乳化して感光層に添加することにより、目的を達することができる。シアン色素像の熱および特に光による劣化を防止するためには、シアン発色層に隣接する両側の層に紫外線吸収剤を導入することが有効である。また保護層などの親水性コロイド層中にも紫外線吸収剤を添加することができる。化合物の代表例は特開昭62-215272号391~400頁に記載されている。  
40

【0066】本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用い

ることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止する染料、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マット剤、空気カブリ防止剤、塗布助剤、硬膜剤、帯電防止剤やスベリ性改良剤等を添加する事ができる。これらの添加剤の代表例は、リサーチ・ディスクロージャー誌No. 17643VII~XIII頁(1978年12月発行)25~27頁、および同18716(1979年11月)発行647~651頁に記載されている。

【0067】本発明の感光材料が前記予めかぶらされていない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を使用した直接ボジカラー写真感光材料である場合には、直接ボジカラー画像を形成するために像様露光後かぶらせ処理が施こされる。上記かぶらせ処理は全面露光によってもいいし、また造核剤を感光材料中、又は現像処理液、又はその前浴に存在せしめることにより行なう。これらのかぶらせ処理の詳細については特開昭63-8740号、同63-15248号、同63-46452号等に記載されている。

【0068】さらに上記かぶらせ処理を促進する、いわゆる造核促進剤を使用することができ、これについても上記特許に詳細に記載されている。本発明は支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料にも適用できる。多層天然色写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、および青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意にえらべる。好ましい層配列の順序は支持体側から赤感性、緑感性、青感性または支持体側から緑感性、赤感性、青感性である。

【0069】また前記の各乳剤層は感度の異なる2つ以上の乳剤層からできていてもよく、また同一感色性をもつ2つ以上の乳剤層の間に非感光性層が存在していてもよい。赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合わせをとることもできる。最大画像濃度を上げる、最少画像濃度を下げる、感光材料の保存性を良好化させる、又は現像を速くする等の目的で下記の化合物を添加することができる。

【0070】ハイドロキノン類(たとえば米国特許3, 227, 552号、同4, 279, 987号記載の化合物); クロマン類(たとえば米国特許4, 268, 621号、特開昭54-103031号、リサーチ・ディスクロージャー誌、No. 18264(1979年6月発行)333~334頁記載の化合物); キノン類(たとえばリサーチ・ディスクロージャー誌、No. 21206(1981年12月)433~434頁記載の化合物);  
50

【0071】アミン類（たとえば米国特許4,150,993号や特開昭58-174757号記載の化合物）；酸化剤類（たとえば特開昭60-260039号、リサーチ・ディスクロージャー誌、No.16936（1978年5月発行）10～11頁記載の化合物）；カテコール類（たとえば特開昭55-21013号や同55-65944号記載の化合物）；現像時に造核剤を放出する化合物（たとえば特開昭60-107029号記載の化合物）；チオ尿素類（たとえば特開昭60-95533号記載の化合物）；スピロビスインダン類（たとえば特開昭55-65944号記載の化合物）。

【0072】本発明に係る感光材料は、ハロゲン化銀乳剤層の他に、保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止剤、バック層、白色反射層などの補助層を適宜設けることが好ましい。本発明の写真感光材料において写真乳剤層その他の層はリサーチ・ディスクロージャー誌17643VII項（1978年12月発行）28頁に記載のものやヨーロッパ特許0,102,253号や特開昭61-97655号に記載の支持体に塗布される。またリサーチ・ディスクロージャー誌No.17643IV項28～29頁に記載の塗布方法を利用することができる。

【0073】本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。例えば、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラー反転ペーパー、インスタントカラーフィルムなどを代表例として挙げることができる。またフルカラー複写機やCRTの画像を保存するためのカラーハードコピーなどにも適用することができる。本発明はまた、「リサーチ・ディスクロージャー」誌No.17123（1978年7月発行）などに記載の三色カラー混合を利用した白黒感光材料にも適用できる。

【0074】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは $p$ -トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0075】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のような $pH$ 緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤また

はカブリ防止剤などを含むのが一般的である。

【0076】また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン（1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン）類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ（ $o$ -ヒドロキシフェニル酢酸）及びそれらの塩を代表例として挙げるることができる。

【0077】また反転処理を実施する場合は通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類または*N*-メチル-*p*-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせる用いることができる。

【0078】これらの発色現像液及び黒白現像液の $pH$ は9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし、（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。

【0079】更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物

等が用いられる。

【0080】代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(III)もしくはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。

【0081】これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(II)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5～8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

【0082】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32,736号、同53-57,831号、同53-37,418号、同53-72,623号、同53-95,630号、同53-95,631号、同53-104,232号、同53-124,424号、同53-141,623号、同53-28,426号、

【0083】リサーチ・ディスクロージャーNo.17,129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140,129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8,506号、特開昭52-20,832号、同53-32,735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16,235号に記載の沃化物塩；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42,434号、同49-59,644号、同53-94,927号、同54-35,727号、同55-26,506号、同58-163,940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。

【0084】なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大い観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西特許第1,290,812号、特開昭53-95,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は

感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0085】定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

10 【0086】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の

20 関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、248-253頁(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。

【0087】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8,542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

30 【0088】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8,543号、同58-14,834号、同60-220,345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

40 【0089】又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される。ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加えることもできる。上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は



脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

【0090】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現象主薬を内蔵してもよい。内蔵するためには、発色現象主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、同第3, 342, 599号、リサーチ・ディスクロージャー14, 850号及び同15, 159号記載のシッフ塩基型化合物、同13, 924号記載のアルドール化合物、米国特許第3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135, 628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0091】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現象を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵してもよい。典型的な化合物は特開昭56-64, 339号、同57-144, 547号、および同58-115, 438号等記載されている。本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2, 226, 770号また

#### 第1層 (アンチハレーション層)

黒色コロイド銀	… 0.10
混色防止剤 (Cpd-7)	… 0.03
ゼラチン	… 0.70
第2層 (中間層)	
ゼラチン	… 0.70

【0096】

30

#### 第3層 (低感度赤感層)

赤色増感色素 (ExS-1, 2, 3各等量 計 $3.8 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ $0.25 \mu$ 、サイズ分布 [変動係数] 8%、八面体)	… 0.04
赤色増感色素 (ExS-1, 2, 3各等量 計 $5.4 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された塩臭化銀 (塩化銀5モル%、平均粒子サイズ $0.40 \mu$ 、粒子サイズ分布10%、八面体)	… 0.08
ゼラチン	… 1.00

【0097】

シアンカプラー (ExC-1, 2, 3を1:1:0.2)	… 0.30
退色防止剤 (Cpd-1, 2, 3, 4, 30各等量)	… 0.18
ステイン防止剤 (Cpd-5)	… 0.003
カプラー分散媒 (Cpd-6)	… 0.03
カプラー溶媒 (Solv-1, 2, 3各等量)	… 0.12

【0098】

#### 第4層 (高感度赤感層)

赤色増感色素 (ExS-1, 2, 3各等量 計 $2.5 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ $0.60 \mu$ 、粒子サイズ分布15%、八面体)	… 0.14
ゼラチン	… 1.00

は米国特許第3, 674, 499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

【0092】以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0093】

#### 【実施例】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体 (厚さ100ミクロン) の表側に、次の第1層から第14層を、裏側に第15層から第16層を重層塗布したカラー写真感光材料を作成した。第1層塗布側のポリエチレンには酸化チタン ( $4 \text{ g/m}^2$ ) を白色顔料として、また微量 ( $0.003 \text{ g/m}^2$ ) の群青を青み付け染料として含む (支持体の表面の色度はL<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup>、b<sup>\*</sup>系で88.0、-0.20、-0.75であった。)

【0094】(感光層組成) 以下に成分と塗布量 ( $\text{g/m}^2$  単位) を示す。ただし、増感色素の添加量は、銀1モル当りのモルで示す。なお、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。各層に用いた乳剤は後記する乳剤EM-1の製法に準じ温度を変えて粒子サイズを変えることで作られた。但し第14層の乳剤は表面化学増感しないリップマン乳剤を用いた。

【0095】

29

30

シアンカプラー (ExC-1、2、3を1:1:0.2)	...	0.30
退色防止剤 (Cpd-1、2、3、4、30各等量)	...	0.18
カプラー分散媒 (Cpd-6)	...	0.03
カプラー溶媒 (Solv-1、2、3各等量)	...	0.12

【0099】

## 第5層 (中間層)

ゼラチン	...	1.00
混色防止剤 (Cpd-7)	...	0.08
混色防止剤溶媒 (Solv-4、5各等量)	...	0.16
ポリマーラテックス (Cpd-8)	...	0.10

【0100】

## 第6層 (低感度緑感層)

緑色増感色素 (ExS-4 $3.6 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ $0.25 \mu$ 、粒子サイズ分布8%、八面体)	...	0.04
緑色増感色素 (ExS-4 $2.6 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された塩臭化銀 (塩化銀5モル%、平均粒子サイズ $0.40 \mu$ 、粒子サイズ分布10%、八面体)	...	0.06
ゼラチン	...	0.80
マゼンタカプラー (ExM-1、2、3各等量)	...	0.11

【0101】

20

退色防止剤 (Cpd-9、26、30を各等量)	...	0.15
ステイン防止剤 (Cpd-10、11、12、13を10:7:7:1比で)	...	0.025
カプラー分散媒 (Cpd-6)	...	0.05
カプラー溶媒 (Solv-4、6各等量)	...	0.15

【0102】

## 第7層 (高感度緑感層)

緑色増感色素 (ExS-4 $2.5 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ $0.65 \mu$ 、粒子サイズ分布16%、八面体)	...	0.10
ゼラチン	...	0.80
マゼンタカプラー (ExM-1、2、3各等量)	...	0.11
退色防止剤 (Cpd-9、26、30を各等量)	...	0.15

【0103】

ステイン防止剤 (Cpd-10、11、12、13を10:7:7:1比で)	...	0.025
カプラー分散媒 (Cpd-6)	...	0.05
カプラー溶媒 (Solv-4、6各等量)	...	0.15

## 第8層 (中間層)

第5層と同じ

【0104】

40

## 第9層 (イエローフィルター層)

イエローコロイド銀 (粒子サイズ100Å)	...	0.12
ゼラチン	...	0.70
混色防止剤 (Cpd-7)	...	0.03
混色防止剤溶媒 (Solv-4、5等量)	...	0.10
ポリマーラテックス (Cpd-8)	...	0.07

【0105】

## 第10層 (中間層)

第5層と同じ

## 第11層 (低感度青感層)



31

32

青色増感色素 (ExS-5、6各等量 計 $3.6 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ $0.40 \mu$ 、粒子サイズ分布8%、八面体)

... 0.07

青色増感色素 (ExS-5、6各等量 計 $3.5 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された塩臭化銀 (塩化銀8モル%、平均粒子サイズ $0.60 \mu$ 、粒子サイズ分布11%、八面体)

... 0.14

【0106】

ゼラチン ... 0.80

イエローカブラー (ExY-1、2、3各等量) ... 0.35

退色防止剤 (Cpd-14) ... 0.10

退色防止剤 (Cpd-30) ... 0.05

ステイン防止剤 (Cpd-5、15を1:5比で) ... 0.007

カブラー分散媒 (Cpd-6) ... 0.05

カブラー溶媒 (Solv-2) ... 0.10

【0107】

## 第12層 (高感度青感層)

青色増感色素 (ExS-5、6各等量 計 $2.8 \times 10^{-4}$ ) で分光増感された臭化銀 (平均粒子サイズ $0.85 \mu$ 、粒子サイズ分布18%、八面体)

... 0.15

ゼラチン ... 0.60

イエローカブラー (ExY-1、2、3各等量) ... 0.30

退色防止剤 (Cpd-14) ... 0.10

退色防止剤 (Cpd-30) ... 0.05

ステイン防止剤 (Cpd-5、15を1:5比で) ... 0.007

カブラー分散媒 (Cpd-6) ... 0.05

カブラー溶媒 (Solv-2) ... 0.10

【0108】

## 第13層 (紫外線吸収剤含有層)

ゼラチン ... 1.00

紫外線吸収剤 (Cpd-2、4、16各等量) ... 0.50

混色防止剤 (Cpd-7、17各等量) ... 0.03

分散媒 (Cpd-6) ... 0.02

紫外線吸収剤溶媒 (Solv-2、7各等量) ... 0.08

イラジエーション防止染料 (Cpd-18、19、20、21、27を10:10:13:15:20比で) ... 0.05

【0109】

## 第14層 (保護層)

微粒子塩臭化銀 (塩化銀97モル%、平均サイズ $0.1 \mu$ ) ... 0.03

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (分子量50,000) ... 0.01

ポリメチルメタクリレート粒子 (平均粒子サイズ $2.4 \mu$ ) と酸化けい素 (平均粒子サイズ $5 \mu$ ) 等量 ... 0.05

ゼラチン ... 1.80

ゼラチン硬化剤 (H-1、H-2各等量) ... 0.18

【0110】

## 第15層 (裏層)

ゼラチン ... 2.50

紫外線吸収剤 (Cpd-2、4、16各等量) ... 0.50

染料 (Cpd-18、19、20、21、27を各等量) ... 0.06

【0111】

## 第16層(裏面保護層)

ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子サイズ $2.4\mu$ )と酸化けい素 (平均粒子サイズ $5\mu$ )等量	...	0.05
ゼラチン	...	2.00
ゼラチン硬化剤(H-1、H-2各等量)	...	0.14

## 【0112】乳剤EM-1の作り方

臭化カリウムと硝酸銀の水溶液をゼラチン水溶液に激しく攪拌しながら $75^{\circ}\text{C}$ で15分を要して同時に添加し、平均粒径が $0.35\mu$ の八面体臭化銀粒子を得た。この際、銀1モル当たり $0.3\text{g}$ の3,4-ジメチル-1,3-チアゾリン-2-チオンを添加した。この乳剤に銀1モル当たり $6\text{mg}$ のチオ硫酸ナトリウムと $7\text{mg}$ の塩化金酸(4水塩)を順次加え、 $75^{\circ}\text{C}$ で80分間加熱することにより化学増感処理を行なった。こうして得た粒子をコアとして、第1回目と同様な沈澱環境で更に成長させ、最終的に平均粒径が $0.7\mu$ の八面体単分散コア/シェル臭化銀乳剤を得た。粒子サイズの変動係数は約10%であった。この乳剤に銀1モル当たり $1.5\text{mg}$ のチオ硫酸ナトリウムと $1.5\text{mg}$ の塩化金酸(4水塩)を加え、 $60^{\circ}\text{C}$ で60分間加熱して化学増感処理を行ない内部潜像

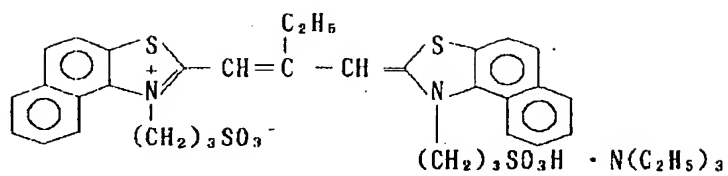
型ハロゲン化銀乳剤を得た。

【0113】各感光層には、造核剤としてExZK-1とExZK-2をハロゲン化銀に対しそれぞれ $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$ 重量%、造核促進剤としてCpd-22、28、29を各々 $10^{-2}$ 重量%用いた。更に各層には乳化分散助剤としてアルカノールXC(DuPont社)及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを、塗布助剤としてコハク酸エステル及びMagfac F-120(大日本インキ社製)を用いた。ハロゲン化銀及びコロイド銀含有層には安定剤として(Cpd-23、24、25各等量)を用いた。この試料を試料番号101とした。以下に実施例に用いた化合物を示す。

## 【0114】

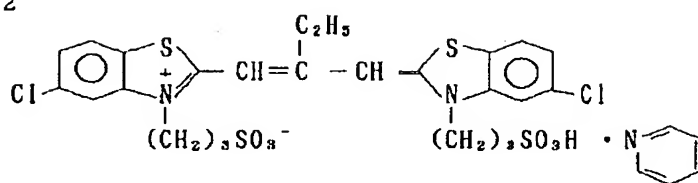
## 【化9】

35  
ExS-1

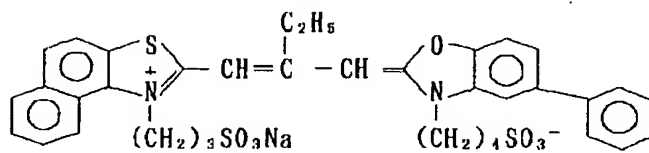


36

ExS-2



ExS-3

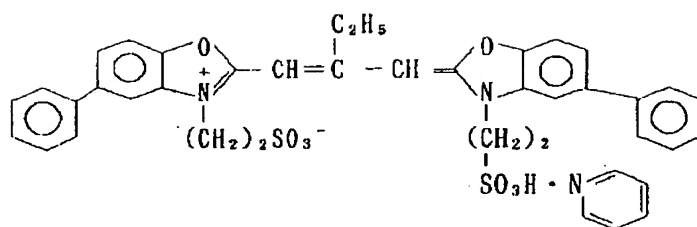


[0115]

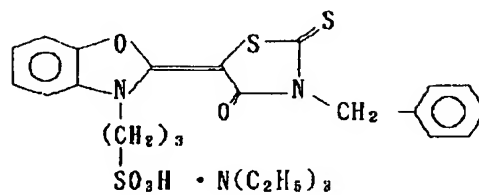
[化10]

37  
ExS-4

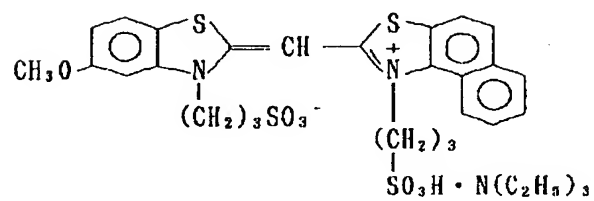
38



ExS-5



ExS-6



[0116]

[化11]

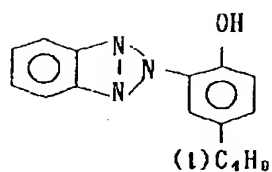
(21)

特開平4-285955

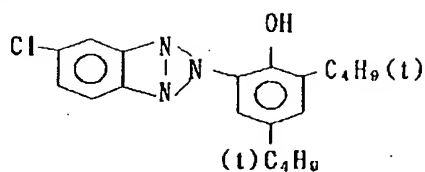
39

40

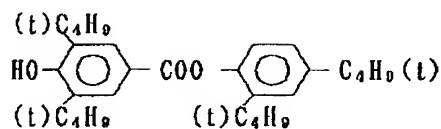
Cpd - 1



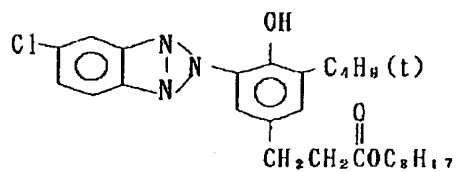
Cpd - 2



Cpd - 3

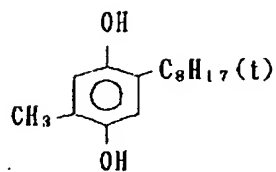


Cpd - 4



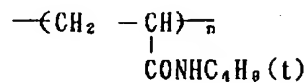
【0117】

Cpd - 5



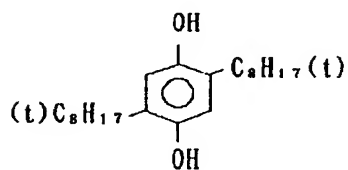
【化12】

Cpd - 6

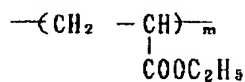


(n = 100~1000)

Cpd - 7



Cpd - 8



【0118】

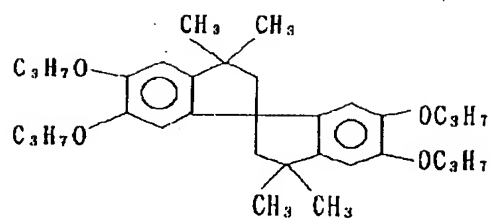
40 【化13】

(22)

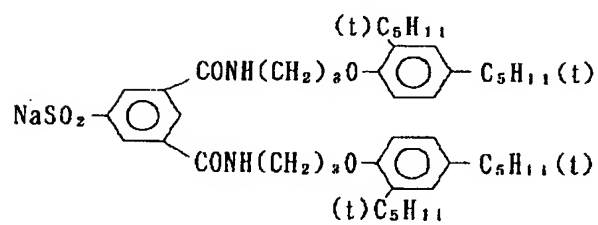
特開平4-285955

41  
Cpd-9

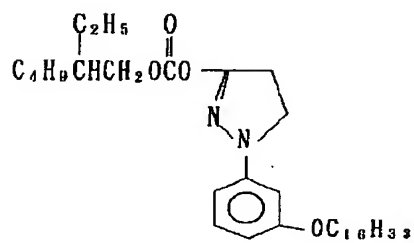
42



Cpd-10



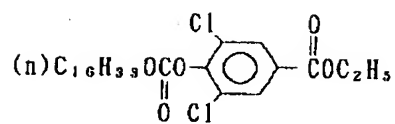
Cpd-11



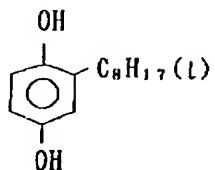
【0119】

【化14】

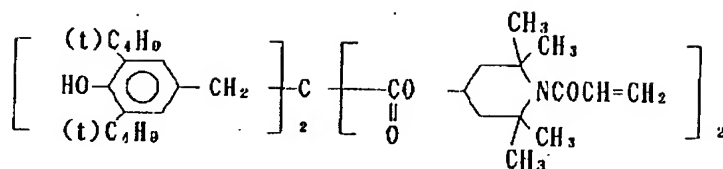
43  
Cpd-12



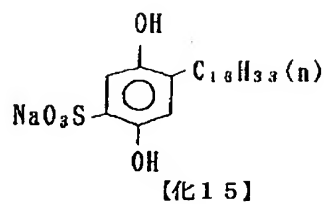
Cpd-13



Cpd-14



Cpd-15



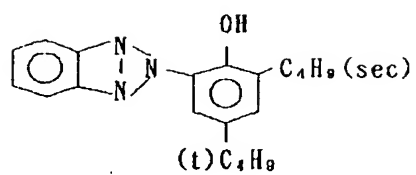
{0120}

(24)

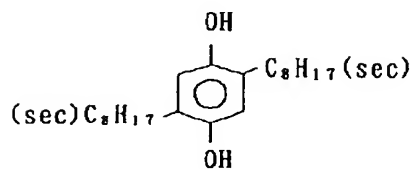
特開平4-285955

45  
Cpd-16

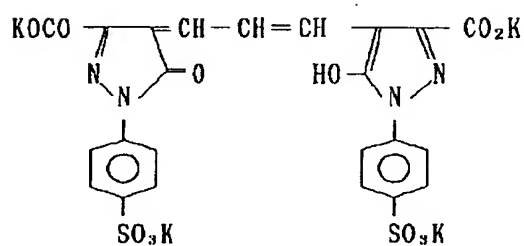
46



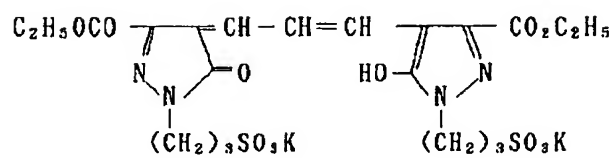
Cpd-17



Cpd-18



Cpd-19

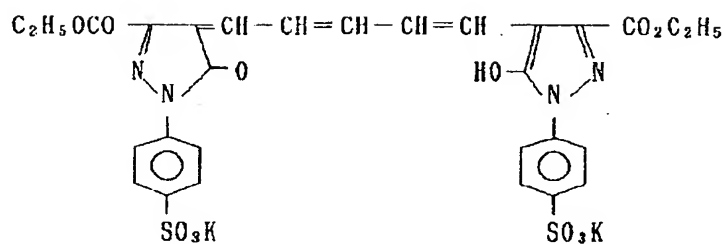


【0121】

【化16】

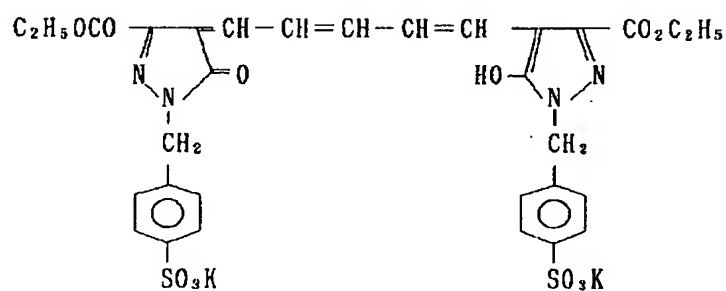


47  
Cpd-20

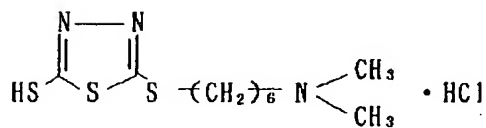


48

Cpd-21



Cpd-22

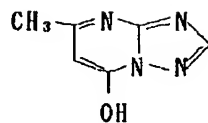


• HCl

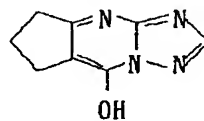
【0122】

【化17】

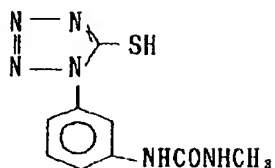
Cpd-23



Cpd-24



Cpd-25



Cpd-26

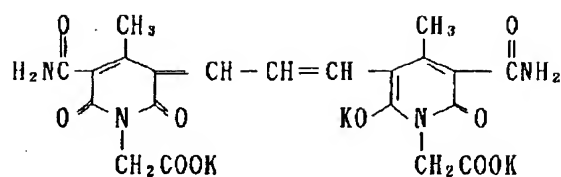


【0123】

【化18】

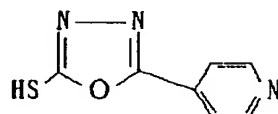
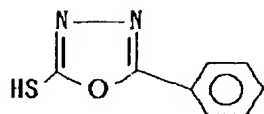
49  
Cpd-27

50

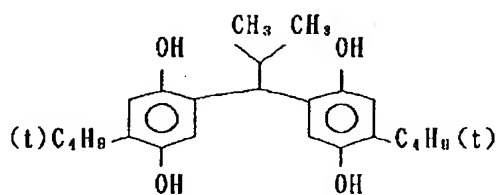


Cpd-28

Cpd-29



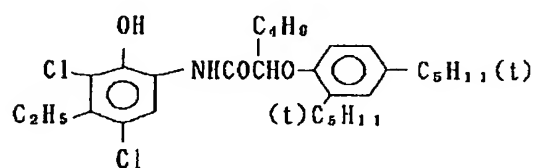
Cpd-30



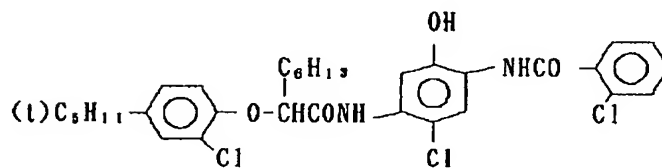
[0124]

[化19]

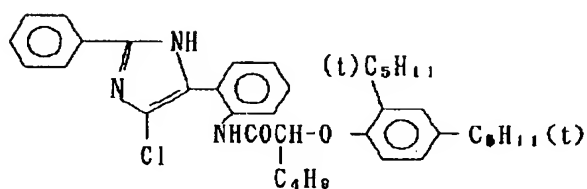
ExC-1



ExC-2



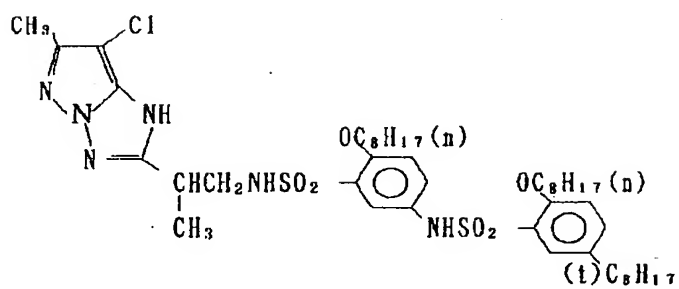
ExC-3



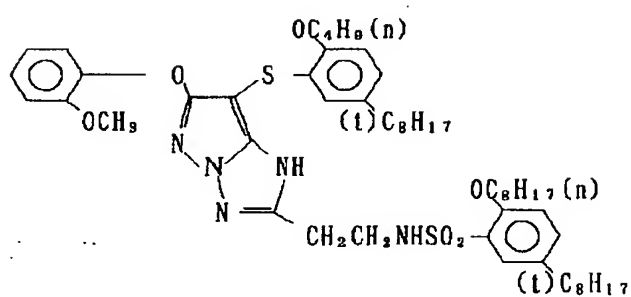
【0125】

【化20】

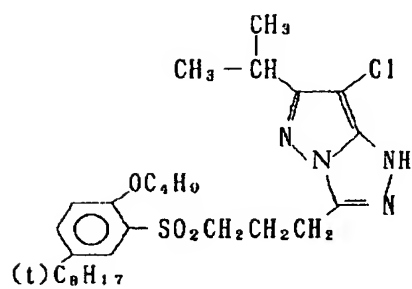
ExM-1



ExM-2



ExM-3

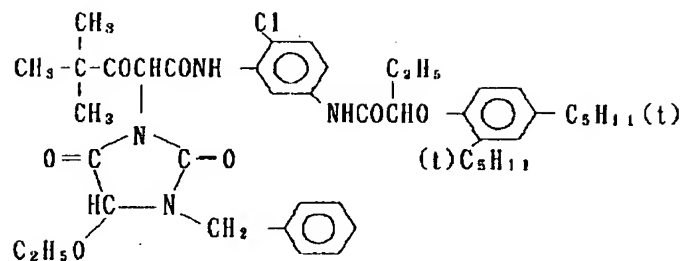


【0126】

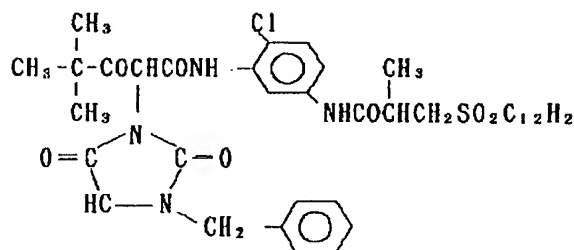
【化21】

53  
ExY-1

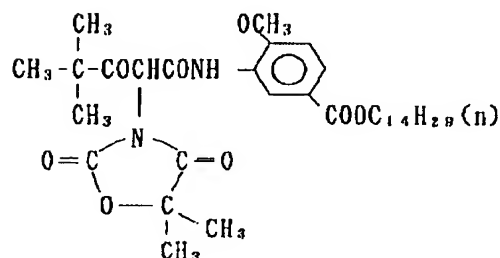
54



ExY-2



ExY-3



【0127】Sol v-1

ジ(2-エチルヘキシル)セバケート

Sol v-2

トリノニルホスフェート

Sol v-3

ジ(3-メチルヘキシル)フタレート

Sol v-4

トリクレジルホスフェート

Sol v-5

ジブチルフタレート

Sol v-6

トリオクチルホスフェート

【0128】Sol v-7

ジ(2-エチルヘキシル)フタレート

H-1

1,2-ビス(ビニルスルホンアセトアミド)エタン

H-2

4,6-ジクロロ-2-ヒドロキシ-1,3,5-トリ  
アジン Na塩

【0129】Ex ZK-1

7-(3-エトキシチオカルボニルアミノベンズアミ  
ド)-9-メチル-10-プロパルギル-1,2,3,  
4-テトラヒドロアクリジニウム  
トリフルオロメタンスルホナート

Ex ZK-2

2-[4-{3-[3-{3-[5-{3-[2-クロ  
ロ-5-(1-ドデシルオキシカルボニルエトキシカル  
ボニル)フェニルカルバモイル]-4-ヒドロキシ-1  
-ナフチルチオ}テトラゾール-1-イル]フェニル}  
ウレイド]ベンゼンスルホンアミド]フェニル]-1-  
ホルミルヒドラジン

【0130】本発明の一般式(I)の化合物を第3、4、

6、7、11、12層に各80mg/m<sup>2</sup>、表1の様に添加した以外は、サンプルNo. 101と同様にしてサンプルNo. 1~9を作製した。これらのサンプルにウェッジ露光(3200K、0.1秒、100CMS)をした後、処理工程Aを施した。各サンプルのD<sub>min</sub> + 0.05と\*

\*D<sub>min</sub> + 0.50の間の平均階調を測定し表1に示した。

【0131】

【表1】

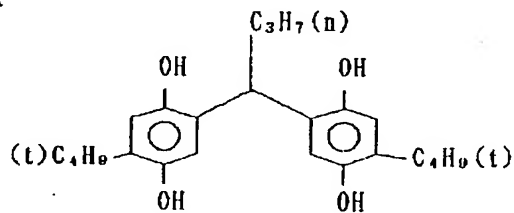
表1

No.	一般式(I)の化合物	階調			本発明との関係
		シアン	マゼンタ	イエロー	
1	(1)	1. 2 1	1. 2 3	1. 2 4	本発明
2	(3)	1. 2 2	1. 2 4	1. 2 4	"
3	(7)	1. 2 3	1. 2 3	1. 2 3	"
4	(9)	1. 2 0	1. 2 4	1. 2 4	"
5	(14)	1. 2 1	1. 2 5	1. 2 4	"
6	(16)	1. 2 2	1. 2 3	1. 2 5	"
7	(19)	1. 2 3	1. 2 4	1. 2 4	"
8	比較化合物 A	1. 1 5	1. 1 6	1. 1 6	比較例
9	" B	1. 0 9	1. 1 0	1. 1 0	"
101	—	1. 1 0	1. 1 2	1. 1 0	"

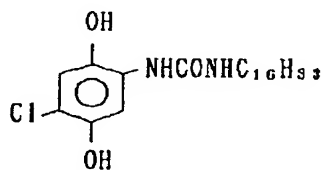
【0132】

【化22】

比較化合物A



比較化合物B



本発明の一般式(I)の化合物を含有したサンプルNo. 1~7は比較例のNo. 8、9、101に対し、ハイライト 40階調が硬く好ましかった。

【0133】

処理工程A	時間	温度
発色現像	135秒	38℃
漂白定着	40 "	33 "
水洗(1)	40 "	33 "
水洗(2)	40 "	33 "
乾燥	30 "	80 "

【0134】各処理液の組成は、以下の通りであった。

(発色現像液)

57

エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸  
ジエチレングリコール  
ベンジルアルコール  
臭化カリウム  
亜硫酸ナトリウム  
N, N-ビス (カルボキシメチル) ヒドラジン  
トリエタノールアミン  
N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル)  
-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩  
炭酸カリウム  
蛍光増白剤 (ジアミノスチルベン系)  
水を加えて  
pH (25℃)

58

1. 5 g  
10 ml  
12. 0 ml  
1. 6 g  
2. 4 g  
4. 0 g  
6. 0 g  
6. 0 g  
30. 0 g  
1. 0 g  
1000 ml  
10. 50

【0135】

(漂白定着液)

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム・2水塩  
エチレンジアミン4酢酸・Fe (III)・アンモニウム・  
2水塩  
チオ硫酸アンモニウム (700 g/l)  
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム  
重亜硫酸ナトリウム  
2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾ  
ール  
硝酸アンモニウム  
水を加えて  
pH (25℃)

4. 0 g  
70. 0 g  
180 ml  
20. 0 g  
20. 0 g  
0. 6 g  
10. 0 g  
1000 ml  
6. 20

【0136】 (水洗水) 水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライト IR-120B) と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライト IR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム1. 5g/リットルを添加した。この液のpHは6. 5~7. 5の範囲にあった。

【0137】 実施例2

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

イエローカブラー (ExY\*) 19. 1 g、色像安定剤 (Cpd-51) 4. 4 gおよび色像安定剤 (Cpd-57) 0. 7 gに酢酸エチル27. 2 ccおよび溶媒 (Solv-53) 8. 2 gを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8 ccを含む10%ゼラチン水溶液185 ccに乳化分散させた。

【0138】 一方、塩臭化銀乳剤 (粒子サイズ0. 85 μ, 変動係数0. 07の立方体で粒子全体の割合として臭化銀1モル%を、粒子表面の一部に局在して含有) に下記に示す2種の青感性増感色素を銀1モル当り各々

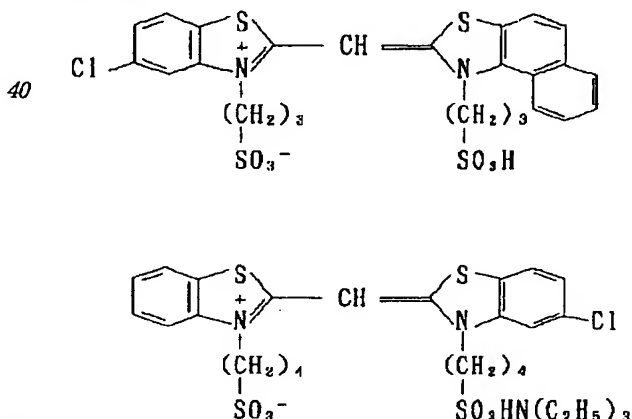
30

2. 0 × 10<sup>-4</sup>モル加えた後に硫黄増感を施したものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。各層の分光増感色素としては下記のものを用いた。

青感性乳剤層

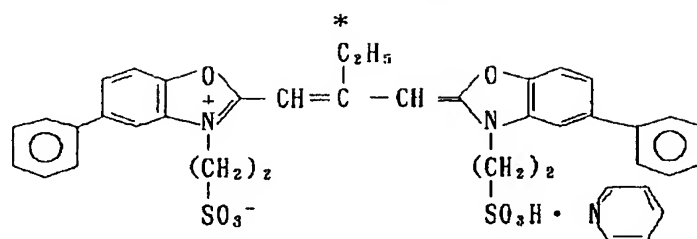
【0139】

【化23】

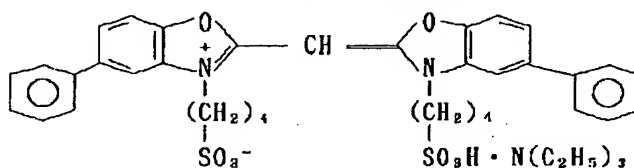


【0140】 (上記二種をハロゲン化銀1モル当たり各々 2.  $0 \times 10^{-4}$  モル) \* 【0141】  
 緑感性乳剤層 【化24】

緑感性乳剤層

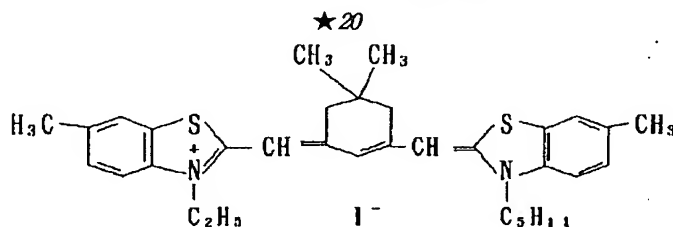


(ハロゲン化銀1モル当たり4.  $0 \times 10^{-4}$  モル) およ 10※ 【0142】  
 び ※ 【化25】

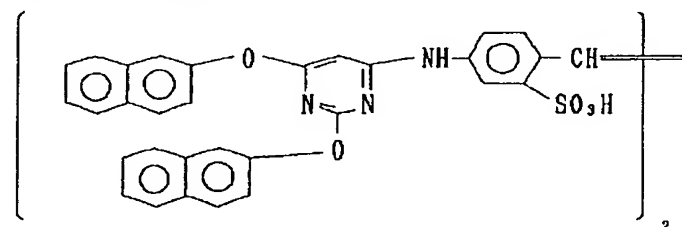


【0143】 (ハロゲン化銀1モル当たり7.  $0 \times 10^{-5}$  モル) ★ 【0144】  
 赤感性乳剤層 【化26】

赤感性乳剤層



【0145】 (ハロゲン化銀1モル当たり0.  $9 \times 10^{-4}$  モル) ☆ 【0146】  
 赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当たり2.  $6 \times 10^{-3}$  モル添加した。 ☆ 【化27】

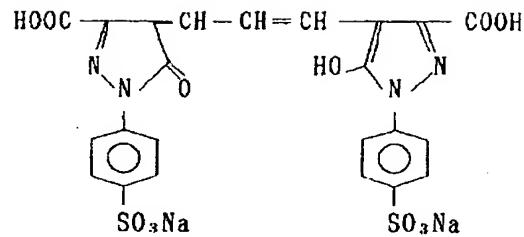


【0147】 また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり8.  $5 \times 10^{-5}$  モル、7.  $7 \times 10^{-4}$  モル、 40

2.  $5 \times 10^{-4}$  モル添加した。イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。

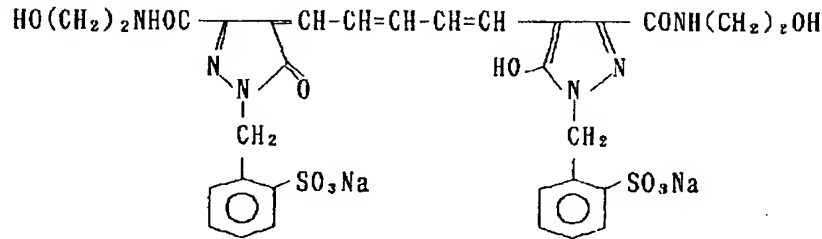
【0148】  
 【化28】

61



62

および



【0149】(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m<sup>2</sup>) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。  
支持体

ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO<sub>2</sub>) と青味染料 (群青) を含む〕

【0150】

第一層 (青感層)

前述の塩臭化銀乳剤	0.30
ゼラチン	1.86
イエローカブラー (ExY*)	0.82
色像安定剤 (Cpd-51)	0.19
色像安定剤 (Cpd-57)	0.03
溶媒 (Solv-53)	0.35

【0151】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤 (Cpd-55)	0.08
溶媒 (Solv-51)	0.16
" (Solv-54)	0.08

【0152】

第三層 (緑感層)

塩臭化銀乳剤 (粒子サイズ 0.40 μ、変動係数 0.09 の立方体で粒子全体の割合として臭化銀 1 モル% を粒子表面の一部に局在して含有)

ゼラチン	0.2
マゼンタカブラー (ExM*)	1.24
色像安定剤 (Cpd-53)	0.31
比較化合物及び本発明の化合物	0.12
色像安定剤 (Cpd-58)	表-5に記載
溶媒 (Solv-52)	0.09
	0.42

【0153】

第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.47
混色防止剤 (Cpd-55)	0.05



63

64

溶媒 (Solv-55)

0.24

【0154】

## 第五層

塩臭化銀乳剤 (粒子サイズ0.36 $\mu$ 、変動係数0.11の立方体で粒子全体の割合として臭化銀1.6モル%を粒子表面の一部に局在して含有)

0.21

ゼラチン

1.34

シアンカプラー (ExC\*)

0.34

色像安定剤 (Cpd-56)

0.17

色像安定剤 (Cpd-57)

0.34

溶媒 (Solv-54)

0.37

【0155】

## 第六層 (紫外線吸収剤含有層)

ゼラチン

0.53

紫外線吸収剤 (UV-1)

0.16

混色防止剤 (Cpd-55)

0.02

溶媒 (Solv-55)

0.08

## 第七層 (保護層)

ゼラチン

1.33

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)

0.17

流動パラフィン

0.03

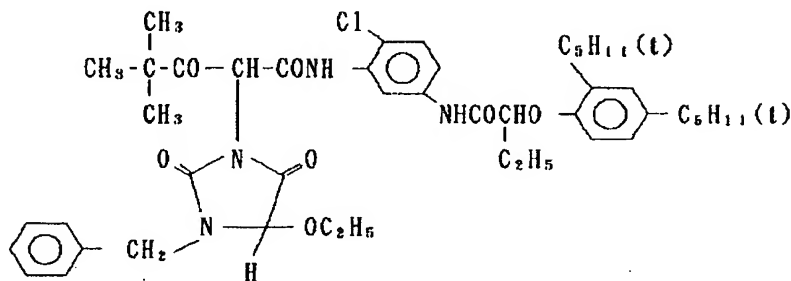
以下に実施例に用いた化合物を示す。

\* 【化29】

【0156】

\*

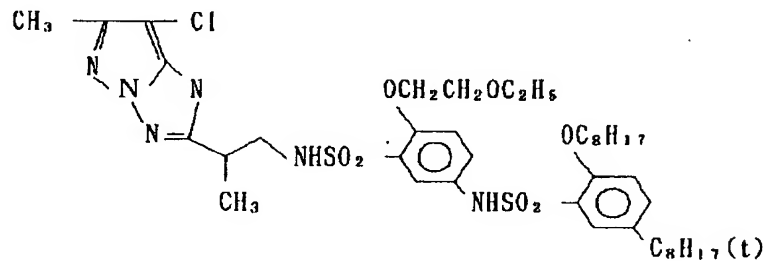
(ExY\*) イエローカプラー



【0157】

【化30】

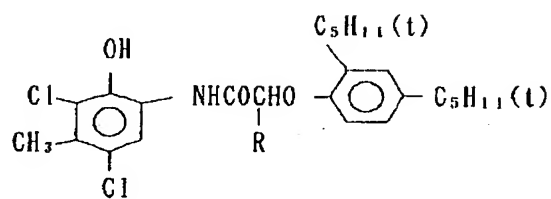
(ExM\*) マゼンタカプラー



【0158】

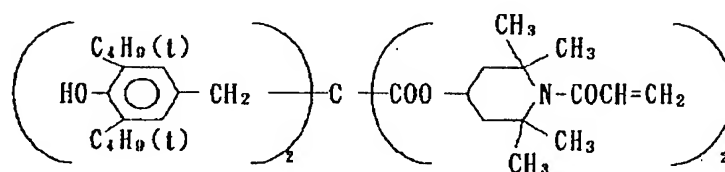
【化31】

(ExC\*) シアンカプラー

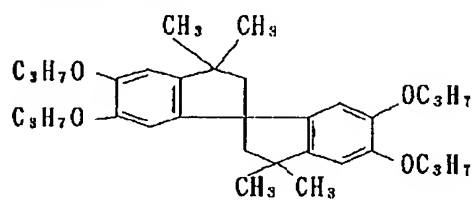
 $\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$  のものの

1 : 3 : 6 混合物 (重量比)

(Cpd-51) 色像安定剤



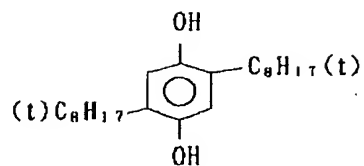
(Cpd-53) 色像安定剤



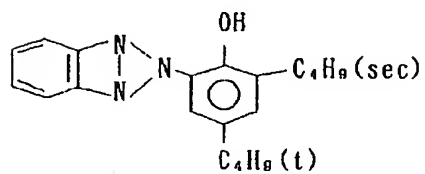
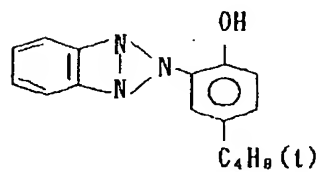
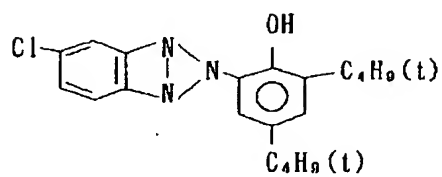
【0159】

【化32】

(Cpd-55) 混色防止剤



(Cpd-56) 色像安定剤

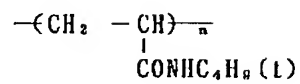


の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

【0160】

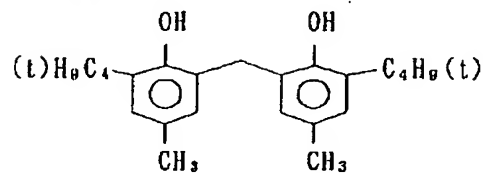
【化33】

(Cpd-57) 色像安定剤

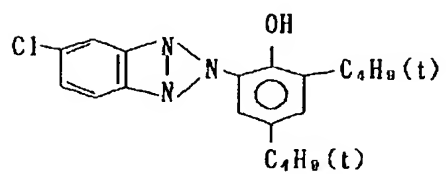
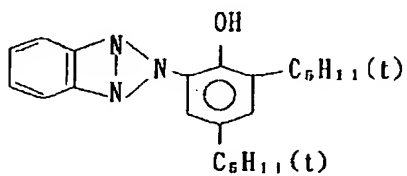


平均分子量 60,000

(Cpd-58) 色像安定剤



(UV-1) 紫外線吸収剤



【0161】

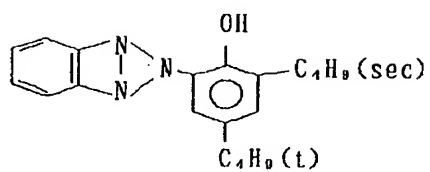
【化34】

71

(37)

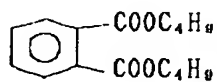
特開平4-285955

72

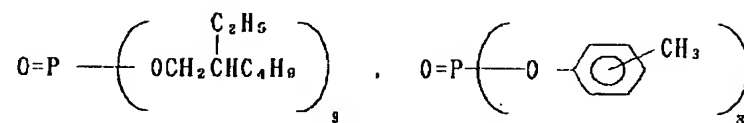


の 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

(Solv-51) 溶 媒

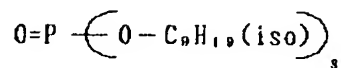


(Solv-52) 溶 媒



の 1 : 1 混合物 (重量比)

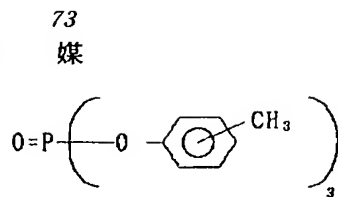
(Solv-53) 溶 媒



【0162】

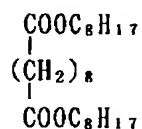
【化35】

(Solv-54) 溶媒



\*上記の様に得られたサンプルをNo. 201とした。  
本発明の一般式(I)の化合物を第1、3、5層に各50 mg/m<sup>2</sup>、表2の様に添加した以外は、No. 201と同様にして、サンプルNo. 21~29を作製した。これらのサンプルを50℃40%RHの雰囲気下に21日間保存(インキュベーション)した後、ウェッジ露光(5400K、0.1秒、100CMS)をし、処理工程Bを施した。

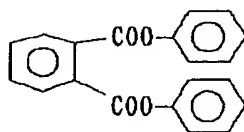
(Solv-55) 溶媒



【0163】

10 【表2】

(Solv-56) 溶媒



20

\*

表2

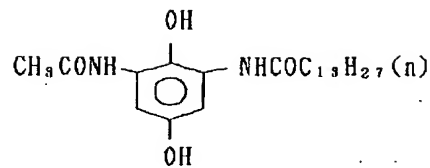
No.	一般式(I)の 化合物・	Dmin (イエロー)		本発明との関係
		インキュベーション 前	インキュベーション 後	
21	(1)	0.07	0.07	本発明
22	(5)	0.07	0.07	"
23	(9)	0.07	0.07	"
24	(11)	0.07	0.07	"
25	(14)	0.07	0.07	"
26	(17)	0.07	0.07	"
27	(20)	0.07	0.07	"
28	比較化合物 C	0.07	0.07	比較例
29	" D	0.07	0.09	"
201	-----	0.07	0.09	"

【0164】

40 【化36】

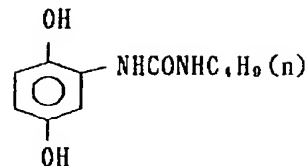
75

比較化合物 C



76

比較化合物 D



【0165】本発明の一般式(I)の化合物を含有するサンプルNo. 21~27は、比較例のNo. 28、29、201に比べて、インキュベーションによるD<sub>min</sub>増加が\*

\*小さく好ましかった。なお、シアン、マゼンタ濃度についても同様の結果を得た。

【0166】

処理工程B	温度	時間
カラー現像	35℃	45秒
漂白定着	30~35℃	45秒
リンス①	30~35℃	60秒
乾燥	70~80℃	60秒

【0167】

(カラー現像液)

水	800ml
エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸	1.5g
トリエタノールアミン	8.0g
塩化ナトリウム	1.4g
炭酸カリウム	25g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g
N, N-ビス(カルボキシメチル)ヒドラジン	5.5g
蛍光増白剤 (WHITEX 4B, 住友化学製)	1.0g
水を加えて	1000ml
pH (25℃)	10.05

【0168】

(漂白定着液)

水	400ml
チオ硫酸アンモニウム (70%)	100ml
亜硫酸ナトリウム	17g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III) アンモニウム	55g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	5g
臭化アンモニウム	40g
水を加えて	1000ml
pH (25℃)	6.0

(リンス液)

イオン交換水 (カルシウム、マグネシウム各々3ppm以下)

【0169】

【発明の効果】本発明によれば、ハイライトの階調が硬く、しかも、インキュベーションしたときの最低濃度の上昇が小さく優れた感光材料が得られた。